



*Production of porous powder materials from spherical powders of corrosion-resistant steel 12X18H10T with formation at low pressures 120–140 mpa in the mold with the subsequent activated sintering became possible due to increase of duration of process of spattering and formation of condensate particles (Si–C) or (Mo–Si) on surface.*

В. Н. КОВАЛЕВСКИЙ, БНТУ, Л. П. ПИЛИНЕНИЧ, БГУИР, А. В. КОВАЛЕВСКАЯ, БНТУ,  
В. В. САВИЧ, И. В. ФОМИХИНА, ГНУ ИПМ НАН Беларуси, С. В. ГРИГОРЬЕВ, А. Е. ЖУК, БНТУ

УДК 621.793

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОРИСТЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ

### Состояние проблемы

Применение сферического порошка коррозионностойкой стали при изготовлении фильтров возможно при спекании в условиях упругой подпрессовки или при использовании легкоплавкой добавки, удаляемой до или в процессе спекания [1, 2]. Полученные распылением струи расплава газом в заводских условиях (завод порошковой металлургии г. Молодечно) сферические порошки коррозионностойкой стали 12X18H10T имеют гладкую поверхность и перспективны для изготовления пористых порошковых материалов (ППМ) с высокими свойствами. Формование и спекание таких порошков требует активирования поверхности частиц, увеличения количества и площади контактируемых поверхностей. Обладая удельной поверхностью от 82 до 19 тыс.  $\text{м}^2/\text{м}^3$  для широкого фракционного состава, они имеют достаточно низкие технологические свойства, характерные для высоколегированных сталей, в частности, связанные с гетеродиффузией и невозможностью спекания порошка в условиях свободной засыпки. Используя шихту из активированных порошков различных размеров с нанопокрывтием, разработана конструкция фильтра, в которой крупные фракции формируют каркасную структуру, а мелкие, более активные, образуют дополнительные контакты в поровой структуре, что облегчает процесс формования. Сделана попытка получить фильтр с внутренним слоем из графита. Формование изделия проводили в металлической пресс-форме. Реакционное спекание в покрытии и активированное спекание между частицами осуществляли в вакууме, что позволяло получать ППМ для фильтров с высокими свойствами поровой и каркасной структуры.

### Постановка задач исследования

Для решения проблемы получения фильтров предлагается проводить активирование поверхности порошков путем обработки их плазмой тлеющего разряда с последующим нанесением магнетронным распылением охлаждаемых катодов конденсата толщиной свыше 300 нм. Конденсат состоял из компонентов, совместимых с основой. Осаждение конденсата проводили в условиях низкой концентрации энергии, когда одновременно распыляемые элементы не вступают в реакцию без дополнительного подвода энергии (нагрева). В слоистом покрытии конденсат содержал совместимый с Fe кремний и углерод или кремний и молибден, присутствующие в конденсате в виде смеси кремния с графитом или молибденом, экзотермическая реакция между которыми протекает на последнем этапе – спекании и приводит к образованию тугоплавких соединений SiC или MoSi<sub>2</sub>. Введение активирующей добавки алюминия способствует снижению температуры спекания. Применение дисилицида молибдена обусловлено его свойствами, присущими высокотемпературному припою [3].

Расчет относительной толщины пленки, выполненный по формулам в [4], показал значительную погрешность при  $L \geq 50$  мм, а при меньших значениях профиль пленок становится кратерообразным, что обусловлено неоднородностью магнитного поля. Коэффициент неоднородности близок к  $e \approx 2,718$ . Эффект нанесения качественного покрытия получен при  $L = 200$  мм с расположением перемешивающего устройства в зоне плазменной тени. В представленной работе впервые была поставлена и решена задача получения на микрочастицах конденсата значительной толщины (свы-

ше 300 нм), которая обеспечивает технологические функции соединения частиц при формовании и их спекание при низких температурах. Активирование поверхности частиц, длительное нанесение на них конденсата заданной толщины и состава позволяют обеспечить необходимую для сцепления площадь контакта при формовании и спекании сферических порошков. Для решения поставленной задачи разработана комбинированная технология, сочетающая технологию активирования с нанесением нанопокровов на частицы порошка и технологию формования и спекания. Для одновременного распыления двух компонентов выполнено конструирование распыляемых катодов. Состав катодов определяли с учетом диаграмм состояния элементов конденсата [5] и исследований процессов образования фаз в вакууме при нагреве [6].

В соответствии с поставленной задачей необходимо выявить особенности процессов эрозии комбинированных катодов, определить строение эмиссионного потока, его плотность и распределение элементов, их осаждение на подвижные частицы сферического порошка, условия формования сферического порошка с нанесенным конденсатом, реакционного и активированного спекания частиц через конденсат по зонам контакта.

### Методика и результаты исследований

Нанесение конденсата проводили с использованием МРС (магнетронной распылительной системы), в которой постоянные магниты заменены на индукционную катушку с арочной формой магнитного поля с магнитной индукцией до 0,1 Тл с саморегулированием мощности индукции, что позволило одновременно распылять полупроводниковый Si и графит, Mo и графит. Использование плазмы тлеющего разряда при выключенной магнитной системе для активирования поверхности порошка проходило с удалением адсорбированных газов и оксидных пленок. Конструирование ППМ проводили по пластическим предельным нагруз-

кам. В процессе формования фильтров из сферических порошков стали 12Х18Н10Т прикладываемое давление не превышало предела текучести стали ( $\sigma_s = 200$  МПа). Нанесение наружного слоя из графита, имеющего слабую молекулярную вандер-ваальсовскую связь между слоями, потребовало увеличить давление формования до 300 МПа, при котором за счет деформации крупных частиц снижается пористость фильтра. Исследуемые материалы обладают различной стойкостью к эрозии по степени уменьшения молибден, кремний и графит. При длительном распылении ( $\geq 1$  ч), находящиеся в контакте с охладителем кремниевый катод и размещенные на нем графитовый и молибденовый катоды нагреваются в зоне активной эрозии до 600 °С, что вызывает изменение их свойств. В процессе эрозии ионы аргона выбивают из графита атомы, а при нагреве – частицы различной дисперсности. Молибден распыляется атомами. Кремний, установленный в контакте с медным охладителем, распыляется атомами при нагреве кластерами (рис. 1). Распыление кластерами и частицами кремния и графита при нагреве приводит к образованию рельефа на поверхности конденсата.

Внешний вид Si катода с зоной эрозии и схема длительного распыления поверхности Si катода, в которой представлена модель твердого тела из атомов (черные шарики) и межзеренной области, поясняют удаление с поверхности Si кластеров ускоренными ионами аргона. В вакуумной камере размещали комбинированный катод (диаметр 110/72 мм) и перемешивающий барабан, установленный на расстоянии 200 мм от катода в зону плазменной тени, перед барабаном размещали сетчатый анод (рис. 2).

Структура поверхности покрытия аморфного слоя повторяет профиль основы. Смесь кремния с углеродом или молибденом формирует структуру поверхности с куполообразным профилем (рис. 3).

При малой длительности (десятки секунд) процесса распыляемые элементы осаждаются в аморф-

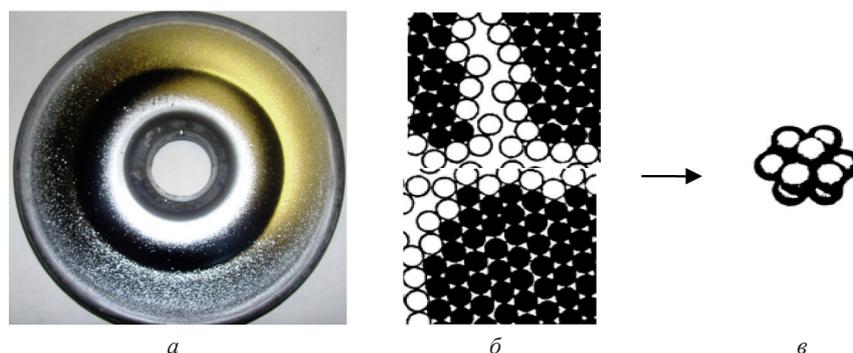


Рис. 1. Внешний вид кремниевого катода (а), схема распыляемой поверхности при длительном распылении (б) и удаляемый ионом  $Ag^+$  кластер (в)

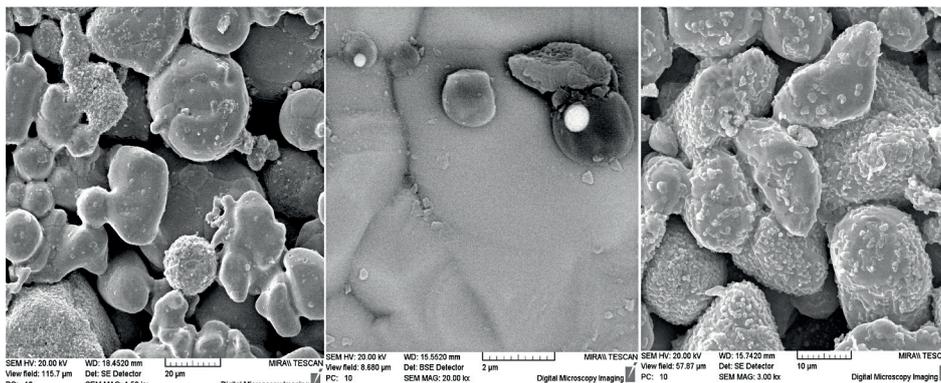


а



б

Рис. 2. Внешний вид комбинированного катода Mo+Si (а) и катода Si+C (б) с устройством для перемешивания порошков



а

б

в

Рис. 3. Морфология поверхности порошка стали 12X18H10T в отраженных (а, б) и рассеянных (в) электронах

ном, а с увеличением времени распыления в кристаллическом состоянии в виде смеси Si+C или Mo+Si. Состав осаждаемого конденсата изменяется после обработки тонкого слоя плазмой тлеющего разряда на аморфный карбид кремния или дисилицид молибдена. Реакционное спекание протекает по экзотерической реакции с образованием SiC или MoSi<sub>2</sub>. Диффузионные процессы Si и Fe протекают на контакте частицы и конденсата как одновременно с реакционным спеканием, так и при более высокой температуре с образованием Fe<sub>3</sub>Si. Исходя из рекомендаций, приведенных в работе [6], установлены режимы распыления катодов (табл. 1).

Таблица 1. Режимы распыления моно- и комбинированных катодов

Катод	$I_p, A$	$U_B, кВ$	$I_k, A$	$P, Па$	$B, мТл$	$D_{зр}, мм$	$D_K, мм$
С (графит)	0,6	0,6	0,7	0,35	35,5	80	110
Si	0,6	0,6	1,0	0,30	74,5	73	110
(Si + Mo)	0,6	0,5	0,9	0,40	77,0	72	110/72
(Si+C)Al	0,6	0,5	1,0	0,25	78,0	73	110/73
Тлеющий разряд	0,015	1,1	—	10	—		

При размещении порошка в зоне плазменной тени эмиссионный поток снижает скорость осаж-

дения до ~1,6 нм/мин. Установлено, что изменение скорости перемешивания в пределах 10–30 об/мин для порошков одной фракции не изменяет скорости осаждения. Скорость осаждения увеличивается с уменьшением коэффициента загрузки барабана.

Моделирование и расчет параметров процесса распыления плоской мишени в планарном магнетроне с постоянным магнитом выполнены для тонкопленочного покрытия при скорости осаждения 5–50 нм/с и дистанции напыления 30–50 мм [6]. Рекомендуемая область магнитной индукции составляет 0,03–0,1 Тл при рабочем давлении 0,1–10 Па. Наиболее технологичным решением является управление процессом с помощью изменения индукции магнитного поля с минимальной инерцией и максимальной скоростью. Максимальная относительная напряженность для МРС достигается при радиусе катода 35–40 мм, а максимум плотности электронов определяет плотность ионного тока (200 мА/см<sup>2</sup>) и соответствует максимуму профиля эрозии мишени, имеющей вид нормального распределения. Расчет и распределение относительной напряженности  $E/E_0$  и относительной плотности электронов  $n/n_0$  в МРС по радиусу мишени выполнены в работе [6] и представлены на рис. 4.

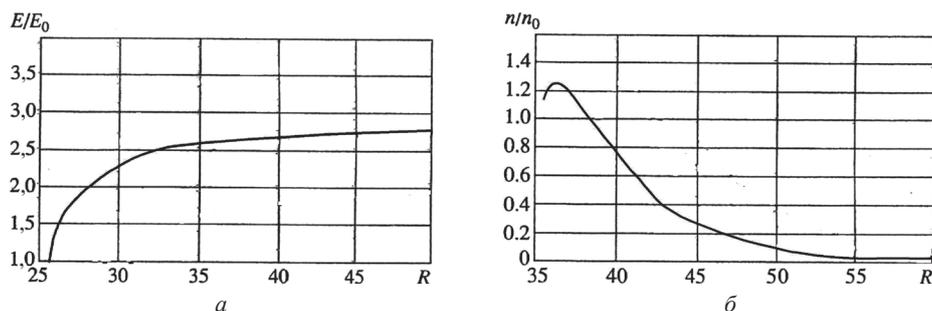


Рис. 4. Распределение относительной напряженности  $E/E_0$  (а) и относительной плотности электронов  $n/n_0$  (б) в MPC по радиусу мишени [6]

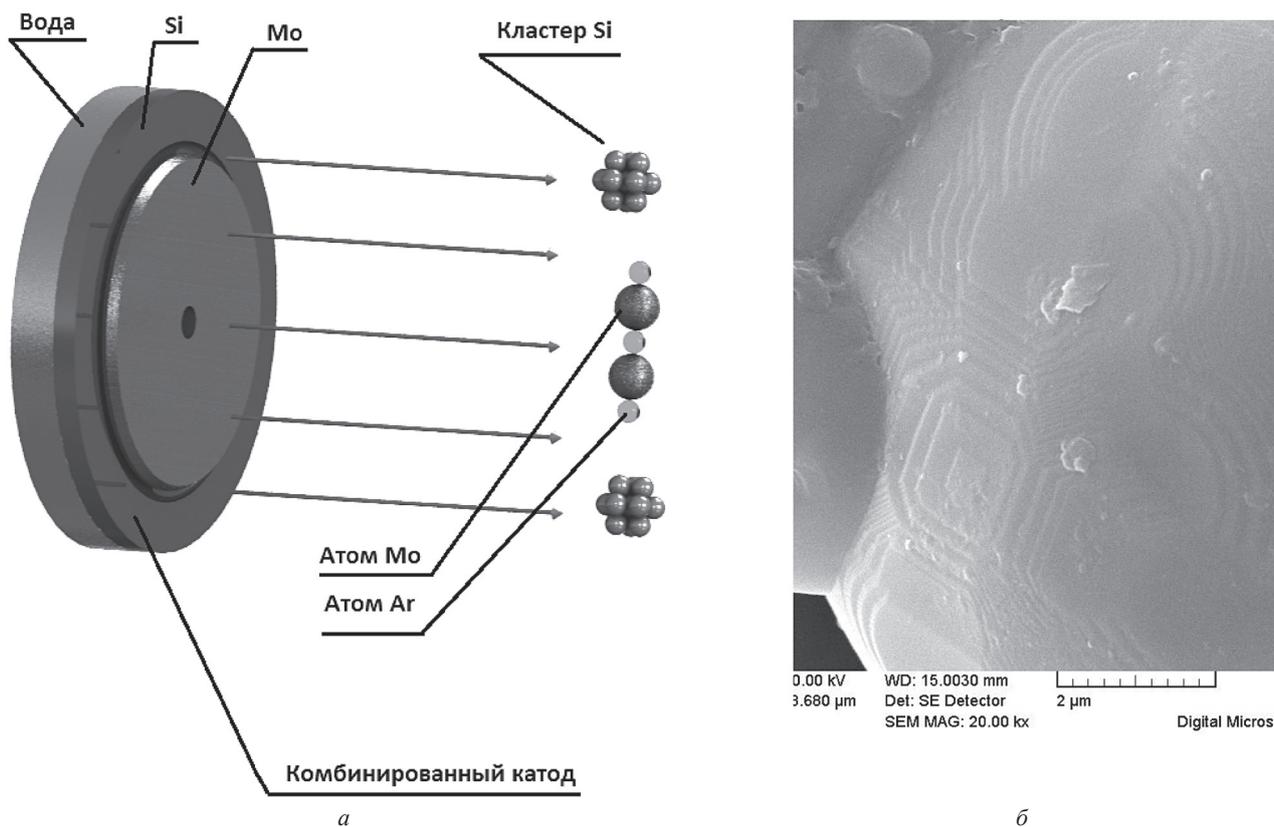


Рис. 5. Схема распыления комбинированного катода кремний–молибден (а) и поверхность частицы с осажденными кластерами кремния (б)

Максимум профиля эрозии мишени был измерен экспериментально и располагался для исследуемых материалов на радиусе мишени 36 мм, что соответствует максимуму плотности тока разряда, что приведет к смещению пика плотности электронов вправо до радиуса 36 мм.

На порошок, размещенный в области плазменной тени, конденсат осаждается с низким уровнем энергии, что обеспечивает отсутствие химического взаимодействия компонентов на этапе осаждения. Моделирование процесса спекания с определением температуры фазовых превращений осуществляли в трубчатой камере дилатометра с размещением по торцам трубчатого реактора запирающего слоя порошка ПЖРВ, покрытого Mo–Si, что тормозило осевое перемещение образца при нагреве. Схема магнетронного распыления комбинирован-

ного катода Mo–Si и морфология поверхности частиц, покрытых кластерами Si, приведены на рис. 5.

Формирование террас из кремния на поверхности частиц способствует зацеплению частиц при сдвиговой деформации при их уплотнении.

Порошки стали 12X18H10T фракции (Fe–Ni–Cr)<sub>–100</sub> подвергали магнитному сепарированию. Фракция (Fe–Ni–Cr)<sub>+100</sub><sup>–400</sup> подвергалась размолу. Морфология поверхности порошка приведена на рис. 6.

Температуру фазовых превращений в конденсате Mo+Si определяли дилатометрическими исследованиями порошка ферросилиция, покрытого молибденом и кремнием в течение 1,5 ч (рис. 7).

При нагреве в интервале 750–1000 °C усадка протекает интенсивно, при температуре 940 °C образуются MoSi<sub>2</sub>. Установлен интервал температур

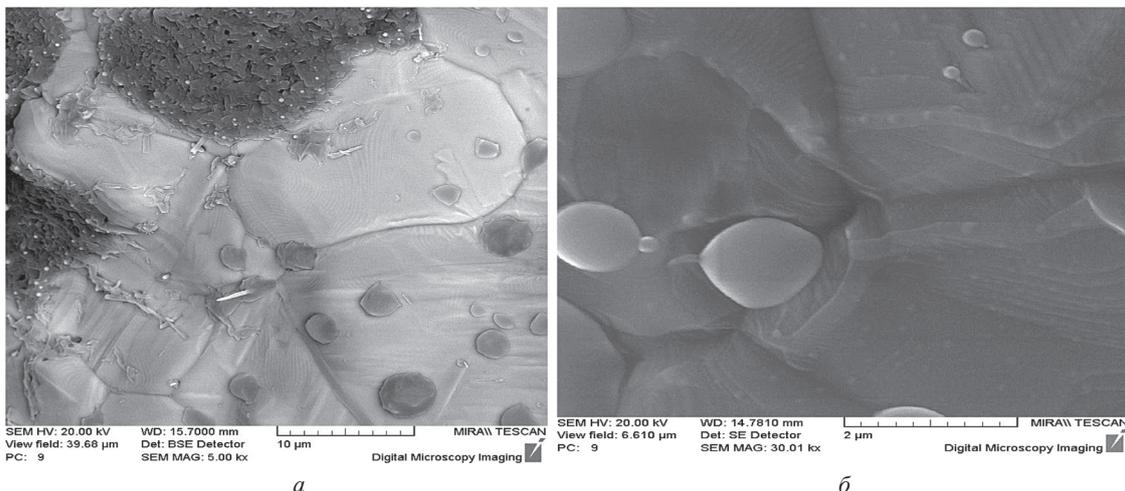


Рис. 6. Морфология поверхности порошка стали 12X18H10T в отраженных (а) и рассеянных (б) электронах

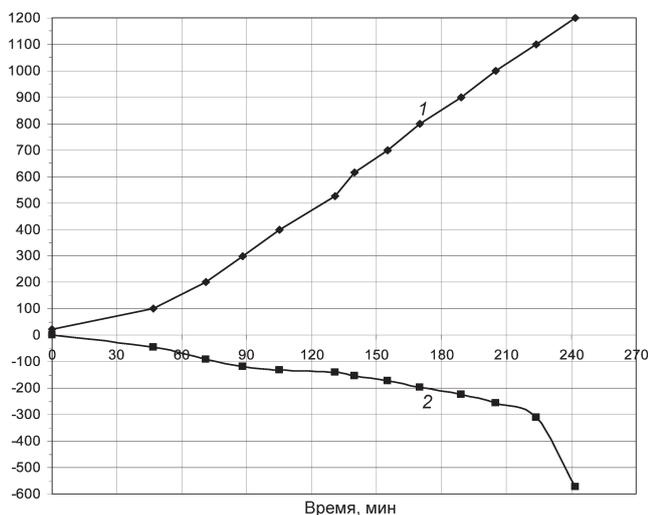


Рис. 7. Дилатограмма порошка силицида железа со слоистым покрытием – конденсатом из молибдена и кремния в течение 1,5 ч: 1 – ряд 1; 2 – ряд 2

(1000–1150 °С), при котором происходит спекание порошков с покрытием с формированием  $Fe_3Si$ . Морфологию поверхности порошков оценивали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira». Химический состав покрытий определяли с использованием атомно-силового микроскопа микроспектральным анализом. Фазовый состав покрытий определяли на дифрактометре ДРОН-3.0.

Нанесение на активированную поверхность частиц эмиссионного потока, распыляемого кремниевым и комбинированными Si–C или Mo–Si катодами, обеспечивало получение конденсата из нанослоев заданного состава и структуры [7]. Интенсивное распыление катодов в узкой зоне эрозии с осаждением конденсата малых толщин на микрочастицы подчиняется закону нормального распределения. С увеличением длительности распыления дисперсия кривых уменьшается. Все поверхности покрываются конденсатом.

Формование и ступенчатое спекание с изотермическими выдержками в течение 1 ч при 850 °С применяли для протекания экзотермической реакции образования  $\alpha$ -SiC и при 940 °С – для образования  $MoSi_2$ , а спекание активированных частиц через прослойку Si с образованием фазы  $Fe_3Si$  – при температуре 1150 °С [8]. При длительности распыления кремния и молибдена до 2 ч 40 мин на поверхности частицы осаждается конденсат с формированием аморфно-кристаллической структурой, образуются поверхности покрытий с рельефом кластерных структур (рис. 8).

Возможность управлять морфологией поверхности и структурным строением материала покрытия за счет обработки плазмой тлеющего разряда на ранних этапах изготовления позволяет получать окончательную форму изделия при низких температурах спекания. Упругая деформация в процессе формования образует скелетную структуру из крупных частиц и приводит к перераспределению более мелких частиц в зазорах между крупными. Рентгенофазовым анализом определена  $MoSi_2$ -фаза. Двухслойное покрытие состоит из  $Fe_3Si$ , прилегающего к частице, и внешнего слоя из  $MoSi_2$ . Морфология поверхности шлифа, спеченного в дилатометре, с указанием мест микрорентгеноспектрального анализа показана на рис. 9.

Деформация конденсата активизирует процесс спекания при термическом расширении частиц в процессе нагрева и изотермической выдержки в виду разницы в коэффициентах термического расширения. Спекание прессованных образцов проводили по ступенчатой схеме с изотермической выдержкой при реакционном спекании карбида кремния при температуре 650–850 °С и при активированном спекании при температуре 1100 °С.

Формование сферического порошка в образцы 1–3 проводили в пресс-форме на прессе под давле-

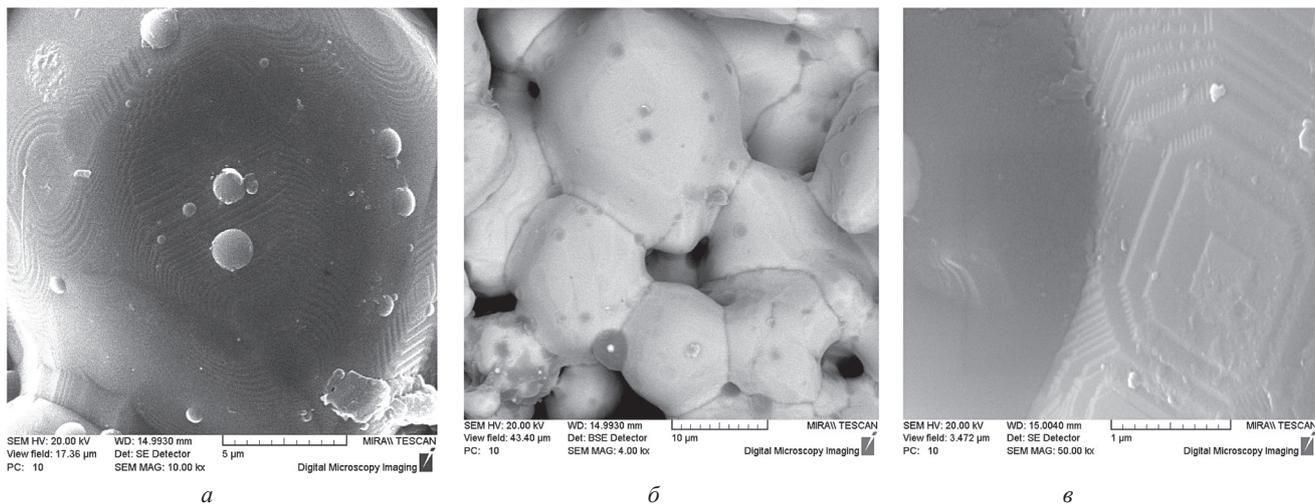


Рис. 8. Морфология поверхности частицы порошка стали 12Х18Н10Т с рельефом кластеров кремния в обратнорас-  
сеянных (а, в) электронах конденсатом в обратноотраженных (б) электронах

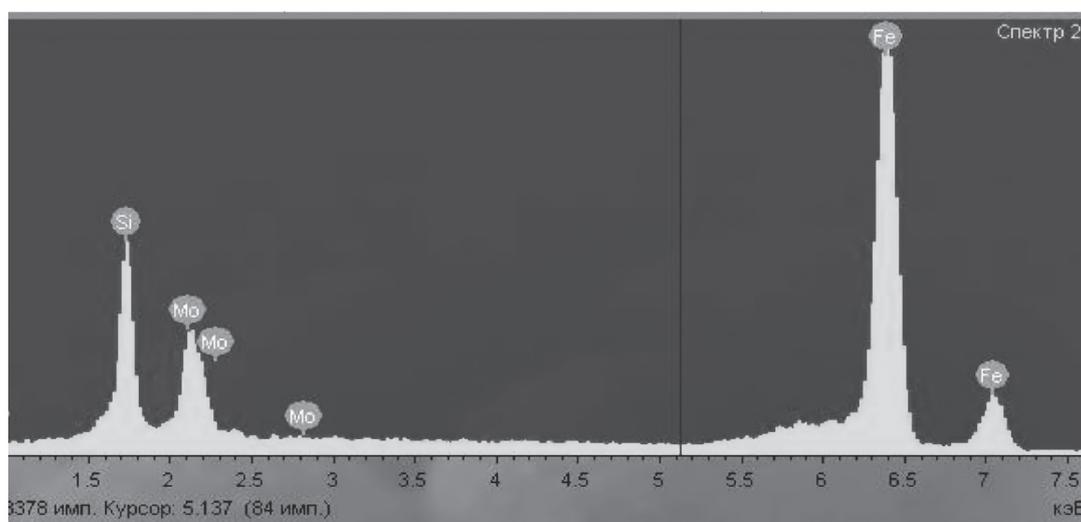
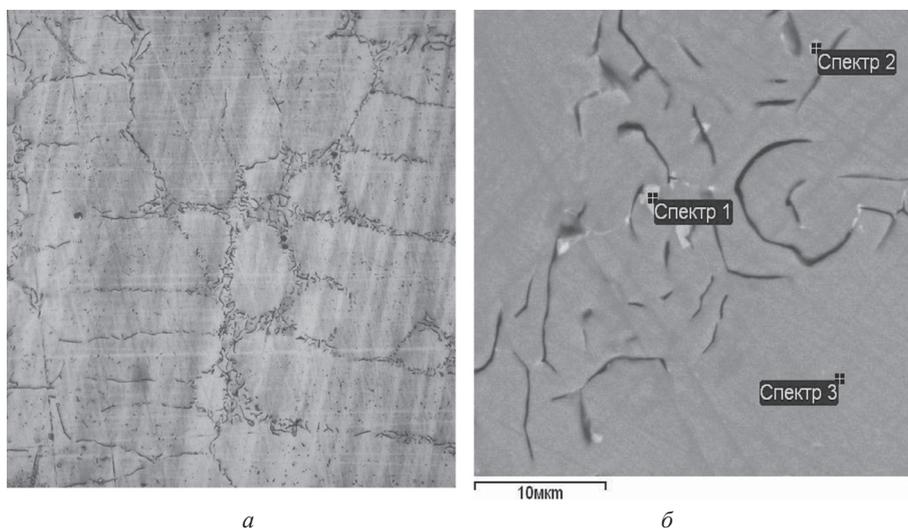


Рис. 9. Микроструктура нетравленных шлифов (а) и морфология поверхности образца с покрытием (Si + Mo) с указанием  
мест микроанализа (б), результаты этого анализа (в). а –  $\times 300$

нием 120–128 МПа, а в образец 4 – под давлением 297 МПа. Полученные значения пористости и свойства ППМ приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2. Состав, время распыления и пористость ППМ-фильтров

Номер образца	Состав конденсата	Время распыления катода	Режим спекания T, °C, τ (ч)	Плотность фильтра, г/см <sup>3</sup>	Пористость фильтра, %
1	Si (Si + C)	Si – 1,5 ч (Si + C) – 2,5 ч	Р. с. 850, (0,5) А. с. 1100 (1)	4,98	36,6
2	(Si+Mo) Si	(Si+Mo) – 1,8 ч Si – 2 ч	Р. с. 940, (0,5) А. с. 1200 (1)	5,03	36,0
3	Si (Si+Mo)	Si – 1,5 ч (Si+Mo) – 2,3 ч	Р. с. 940, (0,5) А. с. 1200 (1)	5,80	26,2
4	Si (Si+Mo) C	Si – 1,5 ч (Si+Mo) – 2,3 ч C – 1 ч	Р. с. 940, (0,5) А. с. 1200 (1)	6,2	21,0

Таблица 3. Свойства пористых порошковых материалов (фильтров)

Номер образца	Размер образца, мкм	Размер пор D <sub>max</sub> , мкм	Размер пор D <sub>ср</sub> , мкм	Коэффициент проницаемости 10 <sup>13</sup> м <sup>2</sup>	Номинальная толщина очистки, мкм
1	<0,1	38	26	55	7–8
2	<0,1	39	26	53	7–8
3	<0,1	10,8	6,1	2,0	3–4
4	<0,1	4,7	2,7	2,9	3–4

Использование в качестве наружного покрытия конденсата графита (образец 4) не позволило осуществить формование при низком давлении, так как графит, облегчая проскальзывание частиц, не позволял зафиксировать контактное схватывание между частицами. Деформация в зоне контакта частиц при давлении, превышающем  $\sigma_{сж}$  (Si), сопровождается разрушением связей (Si–Si), выдавливанием части конденсата, образованием новых поверхностей и схватыванием частиц. На частицах диаметром < 0,02 мкм и частицах вытянутой формы при  $l/\varnothing > 10$  конденсата протекает активное спекание.

### Обсуждение результатов

Нанесение конденсата на активированную поверхность сферических частиц порошка коррозионностойкой стали 12X18H10T из смеси Si, (Si+C) или (Mo–Si), способных к взаимодействию, стало возможно благодаря разработке конструкций комбинированных катодов, размещению перемешивающего устройства в зоне плазменной тени, использованию сепарирования (освобождения от электронов) эмиссионных потоков за счет применения сетчатого дополнительного анода. Управление процессом распыления осуществлялось с использованием

одного параметра – индукции магнитного поля в пределах 70–80 мТл, которая определяется током индукционной катушки. Использование малой индукции  $B_m < 50$  мТл делает неэффективным аномальный тлеющий разряд. Распыление одновременно нескольких компонентов осуществляли при низком давлении рабочего газа и мягких режимах вольтамперной характеристики. Перемещение частицы в перемешивающем барабане приводит к столкновению с эмиссионным потоком преимущественно одного компонента Si или C, либо Mo или Si и формированию композиционного покрытия.

Морфология поверхности при длительном распылении частиц определяет возможность их формирования, так как при длительном распылении поверхность приобретает рельеф осажденных кластеров, деформация которых обеспечивает сцепление частиц при низком давлении прессования. Активированная плазмой тлеющего разряда с удалением адсорбированных газов и тонких пленок оксидов поверхность частиц основы обуславливает диффузионную подвижность атомов и ускоряет процесс спекания. Поверхность частицы, сформированная из монослоев Feγ с ГЦК-решеткой, взаимодействует с кубической решеткой кремния. Атомы покрытия сближаются с атомами ГЦК-решетки стали за счет смещения из узлов решетки деформацией.

При нагреве до 650 °C образуется тонкий слой SiC, который препятствует диффузии углерода. При 850 °C возобновляется реакция за счет диффузии углерода через слой SiC. Активированное спекание происходит с образованием фазы ферросилиция (диффузии на границе частица). При изотермической выдержке через покрытие Si и Si–C или Mo–Si протекает диффузия компонентов. Неравномерность покрытия сопровождается разрушением каркасного покрытия с коагуляцией соединений. Механизм уплотнения в зоне контакта – вязкое течение материала частиц и усадка в покрытии при образовании SiC с уменьшением объема. При образовании MoSi<sub>2</sub> происходит вязкое течение слоя, что сопровождается заполнением зазора между частицами, как высокотемпературным припоем [3].

Для композиции Mo–Si образование MoSi<sub>2</sub> при 940 °C повышает текучесть материала, образуя мостики схватывания и шейки спекания. Морфология поверхности полученных композиций подтверждает более высокий уровень прочности соединения частиц во втором варианте. В качестве прослойки, обеспечивающей высокие свойства изделия, рекомендуется применять кон-

денсат из смеси кремния с углеродом или молибденом.

### Выводы

Изучены морфология поверхности осажденного конденсата, его фазовый состав, деформация на этапе формования и при нагреве за счет разницы КЛТР конденсата и материала частицы. Сделана оценка процесса эрозии кремния, углерода и молибдена в зависимости от геометрии и расположения катодов относительно ускоренного потока ионов. Выявлена роль сепарации потока в процессе транспортировки его в зону осаждения. Изучены особенности ступенчатого спекания: реакционно-го спекания в конденсате с активирующей добавкой Al и спекания частиц с активированной поверхностью с покрытием через слои кремния и химического соединения. По результатам исследований установлено:

- управление процессом нанесения конденсата значительной толщины ( $> 300$  нм) в условиях раздельного синтеза с изменением одного параметра магнитной индукции при низком давлении рабочего газа является технологичным решением проблемы распыления одновременно нескольких компонентов;

- формование изделия в пресс-форме при низком давлении ( $< \sigma_S$  стали 12X18H10T) требует создания на поверхности конденсата рельефа, соответствующего осаждению кластеров кремния, сдвиговая деформация которого обеспечивает достаточный уровень сцепления частиц;

- формование одновременно сферических частиц различного размера способствует при последующем спекании активному протеканию диффузионных процессов; крупные частицы формируют каркас, а мелкие частицы размещаются между крупными, увеличивая количество и площадь контактов;

- высокая активность мелких частиц в виду большей доли на них конденсата (4,3% от массы частиц) с активирующей добавкой Al (до 3%) и реакционным слоем Si+C или слоя смеси Mo-Si приводит при нагреве до 850(940) °C и изотермической выдержке (0,6 ч) к экзотермической реакции;

- слой кремния в зоне контакта частицы и конденсата облегчает диффузию при активированном спекании частиц с покрытием как в процессе образования соединения  $\alpha$ -SiC или MoSi<sub>2</sub>, так и при нагреве до температуры 1100–1200 °C и изотермической выдержке в течение 1 ч.

### Литература

1. В и т я з ь П. А., Ка п ц е в и ч В. М., К у с и н Р. А. Фильтрующие материалы: Свойства, область применения, технология изготовления. Мн.: НИИ ПМ с ОП, 1999.
2. Пористые порошковые материалы с анизотропной структурой для фильтрации жидкостей и газов / Л. П. Пилинович [и др.]; под ред. П. А. Витязя. Минск: Топик, 2005.
3. К о с т и к о в В. И., В а р е н к о в А. Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.
4. Ш а н к Ф. А. Структуры двойных сплавов. Справочник: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1973.
5. Морфология поверхности и структура покрытий как показатели оценки работоспособности композиционных материалов / В. Н. Ковалевский [и др.] // Литье и металлургия. 2011. № 3 (61). С. 128–133.
6. Моделирование и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне / С. Г. Клопов [и др.] // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2006. Т. 70. № 8. С. 1204–1209.
7. Пластическая деформация графита при нагреве порошков-композитов / В. Н. Ковалевский [и др.] // Вест. БНТУ. 2011. № 6. С. 9–13.